

AD

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-066988

(43)Date of publication of application : 12.03.1996

(6)

(51)Int.Cl.

B32B 15/08
B29C 47/02
B32B 27/36
B65D 1/28
C08L 67/02
// B29K 67:00
B29L 9:00

(21)Application number : 07-146155

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 13.06.1995

(72)Inventor : KIMURA MASAHIRO
IMAI SHIRO

(30)Priority

Priority number : 06143270 Priority date : 24.06.1994 Priority country : JP

(54) POLYMER COATED METAL LAMINATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polymer coated metal laminate of superior compatibility of molding properties, particularly resistance to impact and taste characteristics by coating a layer, in which polyester A composed of ethylene terephthalate or ethylene isophthalate of specified melting point as main component and thermoplastic elastomer are blended together by a specified weight ratio, with extruded laminate.

CONSTITUTION: A polymer coated metal laminate is formed by coating a layer I constituted of polyester A composed of ethylene terephthalate of ethylene isophthalate having melting point of 140-245° C as main component and thermoplastic elastomer blended together by the ratio of 70:30-98:2 by the weight ratio. Resistance to impact is good even when a number of heat histories such as heat treatment in the can manufacturing process, retort treatment after the can manufacturing process and the like are applied after extrusion laminating to the metal and mold, and molding and can manufacturing are carried out by mixing thermoplastic elastomer of adequate amount i0 polyester having specified melting point. Not only the compatibility of resistance to impact with taste characteristics but also resistance to impact can be improved to a large extent by the above-said effect.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3407478

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

14.03.2003

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開

特開平8-1

(43) 公開日 平成8年(

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	P I
B 3 2 B 15/08	1 0 4 A	9349-4F	
B 2 9 C 47/02		9349-4F	
B 3 2 B 27/36		9349-4F	
B 6 5 D 1/28			
C 0 8 L 67/02	L N Z		
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁) }			

(21) 出願番号	特願平7-146155	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁1
(22) 出願日	平成7年(1995)6月13日	(72) 発明者	木村 将弘 滋賀県大津市園山1丁目1番 式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平6-143270	(72) 発明者	今井 史朗 滋賀県大津市園山1丁目1番 式会社滋賀事業場内
(32) 優先日	平6(1994)6月24日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 ポリマ被覆金属積層体

(57) 【要約】

【構成】融点140～245℃のエチレンテレフタレート及び／またはエチレンイソフタレートの主たる構成成分とするポリエステルAと熱可塑性エラストマーが重量比で70：30～98：2の割合で配合されてなる

(I)層を押出ラミネートにより被覆してなることを特徴とするポリマ被覆金属積層体。

【効果】本発明のポリマ被覆金属積層体は耐衝撃性、味特性に優れており、特に製缶時の熱処理後も優れた低温耐衝撃性を有しており、成形加工によって製造される会

(2)

特開平 8

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 融点 140～245℃のエチレンテレフタレート及び／またはエチレンイソフタレートを主たる構成成分とするポリエステル A と熱可塑性エラストマーが重量比で 70：30～98：2 の割合で配合されてなる (I) 層を押出ラミネートにより被覆してなることを特徴とするポリマ被覆金属積層体。

【請求項 2】 熱可塑性エラストマーがポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマーの中から任意に選択される熱可塑性エラストマーであることを特徴とする請求項 1 に記載のポリマ被覆金属積層体。

【請求項 3】 熱可塑性エラストマーの分散径比 (= 長手方向平均分散径 / 厚み方向平均分散径) が 2～100 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポリマ被覆金属積層体。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載の (I) 層と融点 220～260℃のエチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステル B よりなる (II) 層を押出ラミネートにより被覆してなることを特徴とするポリマ被覆金属積層体。

【請求項 5】 ポリエステル成分のカルボキシル末端基量が 35 当量 / トン以下であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のポリマ被覆金属積層体。

【請求項 6】 ポリエステル成分の極限粘度 [η] が 0.7 以上であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のポリマ被覆金属積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリマ被覆金属積層体に関するものである。更に詳しくは成形性、耐衝撃性、味特性に優れ、成形加工によって製造される金属缶に好適なポリマ被覆金属積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、金属缶の缶内面及び外面は腐食防止を目的として、エポキシ系、フェノール系等の各種熱硬化性樹脂を溶剤に溶解または分散させたものを塗布し、金属表面を被覆することが広く行われてきた。しかしながら、このような熱硬化性樹脂の被覆方法は塗料の乾燥に長時間を要し、生産性が低下したり、多量の有機

2

【0005】 (2) 金属缶に対する衝撃マが金属板から剥離したり、クラック、生じたりしないこと。

【0006】 (3) 缶の内容物の香り成着したり、ポリマからの溶出成分などの、容物の風味がそこなわれないこと (以下う)。

【0007】 これらの要求を解決するためになされておられ、例えば特開昭 51-1 には結晶化度 20% 以下のポリエチレン系重合体を押出ラミネートした金属体、48755 号公報にはポリメチレンテレ台体を 200～350℃に加熱した金属ネートした金属体、特公平 2-9935-0℃未満に加熱された金属体上に多層の押出ラミネートした金属体等が開示されながら、これらの提案は上述のような多特性を総合的に満足できるものではなく、性、味特性を両立する点に対しては十分ベルにあるとは言えなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は従来技術の問題点を解消することにあ衝撃性、味特性に優れ、特に耐衝撃性、優れ成形加工によって製造される金属缶被覆金属積層体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 前記したは、融点 140～245℃のエチレンテ及び／またはエチレンイソフタレートを主とするポリエステル A と熱可塑性エラスト 70：30～98：2 の割合で配合されを押出ラミネートにより被覆してなるこポリマ被覆金属積層体によって達成する

【0010】 本発明は、特定の融点を有ルに適量の熱可塑性エラストマーを混合り、金属に押出ラミネート後、成形し製缶工程での熱処理、製缶後のレトルト処熱履歴を受けても良好な耐衝撃性が得られたものである。その効果は耐衝撃性、

(3)

特開平8

3

からなるポリマであり、上記以外のジカルボン酸成分、例えばナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等の中から任意に選ばれるジカルボン酸成分を共重合してもよい。一方、グリコール成分としてはエチレングリコール以外の成分として、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのポリオキシエチレングリコール等を共重合してもよく、グリコール成分のうちブタンジオールは耐衝撃性向上の点から好ましい。なお、これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は2種以上を併用してもよい。

【0012】また、本発明の効果阻害しない限りにおいて、共重合ポリエステルにトリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパン等の多官能化合物を共重合してもよい。

【0013】本発明で使用されるポリエステルAとしては、融点として140～245℃であることが耐熱性、金属板との十分な接着性の点、さらに熱可塑性エラストマーと混合する際に熱可塑性エラストマーの分解を抑制する点で必要である。好ましくは、イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート、ブタンジオール/イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートなどの共重合ポリエステル、及び該ポリエステルにジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのポリオキシエチレングリコールを共重合したポリエステルなどが挙げられる。特にイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート及び該ポリエステルにジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのポリオキシエチレングリコールを共重合したポリエステルなどが好ましく使用される。

【0014】本発明における熱可塑性エラストマーと

4

ト：ポリブタジエン、ポリイソブレン、タジエン、エチレン-プロピレン共重合オリフィン系エラストマー（ハードセエチレンまたはポリプロピレン、ソフトエチレン-プロピレン共重合ゴム、ポリブイソブレン、水素添加ポリブタジエンなテル系エラストマー（ハードセグメントル、ソフトセグメント：ポリエーテルま、ル）、ポリアミド系エラストマー（ハーポリアミド、ソフトセグメント：ポリエリエステル）、その他としてハードセグ、オ-1、2-ポリブタジエンとし、ソフアタクチック-1、2-ポリブタジエンが挙げられる。さらに上記熱可塑性エラ、基、カルボキシ基、エポキシ基、アミレイン酸成分などの公知の官能基及び官一部導入してもよいが、官能基のほとんことは味特性を悪化させるので好ましポリスチレン系エラストマー、ポリエス、マーが耐衝撃性改善及び味特性のために、体的には、SBS（スチレン-ブタジエポリマー）、SEBS（スチレン-エチ-スチレンコポリマー）、SIS（スチ-スチレンコポリマー）、SEP（ス-プロピレンコポリマー）などのポリ、ストマー、HYTREL（東レ・デュボI TEL（Akzo Chemie製）、（東洋紡製）、LOMOD（Gener-trie製）などのポリエステル系エラ、に使用でき、特に、SEBSは添加量が、撃性を改良でき、味特性を損ねることの、ミネート用フィルムが得られるので好ま【0015】熱可塑性エラストマーは、との熔融押出性の点で210℃、216ルトインデックスが0.1～50g/1が好ましく、さらに好ましくは0.5～分、より好ましくは1～20g/10分【0016】また、ポリエステルAと熱、マーの混合層に公知の相溶化剤を添加し、ると耐衝撃性がさらに改善されるので好、

10

20

30

40

(4)

特開平8

5

させることにより製缶時の熱履歴後においても特に耐衝撃性が大きく向上する。

【0018】さらに本発明ではポリエステルA中に分散した熱可塑性エラストマーの分散径比(=長手方向平均分散径/厚み方向平均分散径)が2~100であると耐衝撃性が特に良化することを見いだした。さらに、分散径比が4~50であると特にレトルトデント性が良化するので好ましい。ここで、熱可塑性エラストマーの分散径比は、例えばポリマ断面を切断し厚さ0.1~1μm程度の超薄切片を作成し、透過型電子顕微鏡を用いて倍率5000~20000程度で写真(長手方向25cm×厚み方向20cmを10枚)を撮影し、ポリエステルA中に分散した各熱可塑性エラストマー(i)の長手方向径(x_i)、厚み方向径(y_i)及び楕円相当面積(S_i)を測定する。その後、各方向について下記式を用いて長手方向平均分散径(x_{av})、厚み方向平均分散径(y_{av})を求め分散径比(=x_{av}/y_{av})を得た。

【0019】

【数1】

$$x_{av} = \frac{\sum x_i \cdot S_i}{\sum S_i}$$

【数2】

$$y_{av} = \frac{\sum y_i \cdot S_i}{\sum S_i}$$

上記の分散径比を2~100とする方法は特に限定されないが、スクリー部のメタリング部にミキシング構造を設ける方法、例えばダルメージスクリー、ユニメルトスクリー、ピンスクリー、BMスクリー、ウェーブスクリー、HMスクリー、DISスクリー、多糸ピンスクリーなどのように剪断力を高め混練性を大きくする方法、二軸押出機による押出、さらに二軸押出機のスクリーに予め混練に適したスクリーディメンジョン(例えばポリマをある程度長く滞留させる部分を設定しそこでローターなどの混練性の高い形状を持ったもので練る方法)を設ける方法などが用いられる。

【0020】一方、製缶工程での耐傷性、缶内容物の香

6

【0021】さらに、ポリエステルAとの融点差が35℃以下が好ましく、さらに0℃以下、より好ましくは25℃以下で、受ける熱履歴時に(I)層と(II)層が小さくなり、加工性が向上するので好ましい。
【0022】本発明において(I)層を、の熱安定性、味特性の点でポリエステルシル末端基置が35当量/トン以下であり、より好ましくはカルボキシル末端基、トン以下である。具体的には、固相重合、ド、オキサゾリンなどの公知の末端封鎖ルボキシル末端基置を所定量まで低減さ、しく行うことができる。

【0023】一方、表面処理などにより部においてカルボキシル末端基置を多く、性を向上させる上で好ましい。

【0024】本発明におけるポリエステルはジエチレングリコール成分置が0.0%、さらに好ましくは0.01~1.0%、ましくは0.01~0.6重量%であるでの熱処理、製缶後のレトルト処理などを受けても良好な耐衝撃性を維持する上、のことは、200℃以上での耐酸化分解のと考えられ、さらに公知の酸化防止剤、~1重量%添加してもよい。

【0025】ジエチレングリコール成分、とすることは重合工程が煩雑となり、ユ、しくなく、1.5重量%を超えると製缶、によりポリエステルの劣化が生じポリマ、下させる傾向がある。ジエチレングリコ、リエステル製造の際に副生するが、その、には、重合時間を短縮したり、重合触媒、るアンチモン化合物、ゲルマニウム化合、定する方法、液相重合と固相重合を組み、アルカリ金属成分を含有させる方法など、方法としては特に限定されない。

【0026】また、味特性を良好にする、テル中のアセトアルデヒドの含有置を好、pm以下、さらに好ましくは25ppm)

しくは20ppm以下が好ましい。アセ

(5)

特開平 8

7

ルを溶融押出する際に押出温度を融点+30℃以内が好ましく、さらに好ましくは融点+25℃以内で、短時間で押出す方法等を挙げることができる。

【0027】また、本発明において特に耐衝撃性、味特性を良好にするためには、好ましくはポリエステルの極限粘度 $[\eta]$ が0.7以上、さらに好ましくは極限粘度 $[\eta]$ が0.75以上、より好ましくは極限粘度 $[\eta]$ が0.8以上であると、ポリマ分子鎖の絡み合い密度が高まるためと考えられるが耐衝撃性、味特性をさらに向上させることができるので好ましい。

【0028】本発明のポリマ被覆金属積層体が飲料、食缶用途に使用される場合、ポリエステルは、味特性の点でゲルマニウム元素を1~500ppm含有することが好ましく、さらに好ましくは5~300ppm、より好ましくは10~100ppmである。ゲルマニウム元素量が1ppm未満であると味特性向上の効果が十分でなく、また500ppmを超えると、ポリエステル中に異物が発生し耐衝撃性が悪化したり、味特性を悪化してしまふ。本発明のポリエステルは、ポリエステル中にゲルマニウム元素の前記特定量を含有させることにより味特性を向上させることができる。ゲルマニウム元素をポリエステルに含有させる方法は従来公知の任意の方法を採用することができるが特に限定されないが、通常ポリエステルの製造が完結する以前の任意の段階において、重合触媒としてゲルマニウム化合物を添加することが好ましい。このような方法としては例えば、ゲルマニウム化合物の粉体をそのまま添加する方法や、あるいは特公昭54-22234号公報に記載されているように、ポリエステルの出発原料であるグリコール成分中にゲルマニウム化合物を溶解させて添加する方法等を挙げることができる。ゲルマニウム化合物としては、例えば二酸化ゲルマニウム、結晶水含有水酸化ゲルマニウム、あるいはゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラブトキシド、ゲルマニウムエチレングリコキシド等のゲルマニウムアルコキシド化合物、ゲルマニウムフェノレート、ゲルマニウムβ-ナフトレート等のゲルマニウムフェノキシド化合物、リン酸ゲルマニウム、亜リン酸ゲルマニウム等のリン含有ゲルマニウム化合物、酢酸ゲルマニウム等を挙げることができる。中でも二酸化ゲルマニウムが好ましい。

8

【0030】本発明のポリエステルの製造の任意の方法を採用することができ、特別ではない。例えばポリエチレンテレフタル酸成分を共重合し、ゲルマニウム酸化ゲルマニウムを添加する場合で説明ル酸成分、イソフタル酸成分とエチレンステル交換またはエステル化反応せしめ、ゲルマニウム、リン化合物を添加し、引圧下で一定のジエチレングリコール含有縮合反応せしめ、ゲルマニウム元素含有次いで得られた重合体をその融点以下の引圧下または不活性ガス雰囲気下で固相重アセトアデルヒドの含有量を減少させ、 $[\eta]$ 、カルボキシル末端基を得る方法ができる。

10

20

【0031】本発明のポリエステルを製造従来公知の反応触媒、着色防止剤を使用し、反応触媒としては例えばアルカリ金属、カリ土類金属化合物、亜鉛化合物、鉛化合物、コバルト化合物、アルミニウム、モリブデン化合物、チタン化合物等、着色防止はリン化合物等挙げることができる。

【0032】本発明において、ポリエステルBは、触媒、ジエチレングリコール末端基量は異なってもよい。本場合は、(I)層に回収することが味特性。

30

【0033】本発明の被覆ポリマの厚さiネートした後の成形性、金属に対する皮性、味特性の点で、5~50 μm である。さらに好ましくは8~45 μm 、より0~40 μm である。

【0034】さらに積層ポリマとしては、みと(II)層の厚みの比として20:1(II)であることが味特性、耐衝撃性の点から15:1~4:1(I:II)であるの点で好ましい。

【0035】また、本発明のポリマには、させるために、平均粒子径0.1~10 μm 、およびまたは有機粒子が0.1~10 μm 、

40

9

酸、ジビニルベンゼン類等を構成成分とする有機粒子等を挙げることができる。なかでも湿式および乾式コロイド状シリカ、アルミナ等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエステル、ジビニルベンゼン等を構成成分とする有機粒子等を挙げることができる。これらの無機粒子および／または有機粒子は2種以上を併用してもよい。

【0036】粒子は(I)層、(II)層のいずれに添加しても良いが、加工性向上のためには(II)層に粒子を添加することが好ましい。一方、(I)層にも回収などの点で特性を損ねない範囲で粒子を添加しても良い。

【0037】さらに、本発明の被覆ポリマを製造するにあたり、必要により可塑剤、帯電防止剤、耐候剤等の添加剤も適宜使用することができる。

【0038】また、(I)層にコロナ放電処理などの表面処理を施すことにより接着性を向上させることはさらに特性を向上させる上で好ましい。その際、E値としては5～40が好ましく、さらに好ましくは10～25である。

【0039】本発明の金属体へのポリマ被覆方法としては溶融押出ラミネートであれば特に限定されないが、本発明の製造方法例について述べる。

【0040】ポリエステルAとしてイソフタル酸17.5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート($[\eta] = 0.84$ 、ジエチレングリコール0.7重量%、融点215℃、カルボキシル末端基:15当量/トン)とSEBS(スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンブロックコポリマー)を重量比で90:10、ポリエステルBとしてイソフタル酸5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート($[\eta] = 0.90$ 、ジエチレングリコール0.89重量%、融点240℃、カルボキシル末端基:14当量/トン)を二軸ペント式の別々の押出機(押出機の温度は融点+25℃((I)層側はポリエステルAに対して融点+30℃)に設定)に供給し溶融し、しかる後にフィードブロック(275℃設定)にて2層に積層して口金から吐出後、(I)層が金属面になるように0.3mm程度の厚みの金属板に厚さ30μmのポリマラミネートを行う。その後直ちに水などにより常温付近まで冷却固化してポリマ被覆積層金属体を得る。また、ラミネート工程に防塵処理を施すとポリマの欠陥が生じ

(6)

特開平8

10

に、展延性金属メッキ層、例えばニッケル、鉛、アルミニウム、鍍金、真鍮などを設け、メッキの場合0.5～15g/m²、アルミニウムの場合1.8～20g/m²有するものが好ましい。

【0042】本発明のポリマ被覆積層金属体は、形やしごき成形によって製造されるツール内面及び外面被覆用に好適に使用すること、ツール部品の蓋部分、あるいはスポンジ、蓋、底の被覆用としても良好な金属性、耐衝撃性を有するため好ましく使用する。特に、外面被覆用には着色した本発明を使用することができる。このため、ポリエステルを配合することができ、着色剤としては顔料などが好ましく使用され、酸化チタン、または有機顔料などから選ばれた着色剤を60重量%、さらに好ましくは15～50重量%添加することが望ましい。添加量が5重量%未満、白色性などの点で劣り好ましくない。また、ピンキング剤、ブルーイング剤などを用いる。

【0043】

【特性の測定、評価法】特性は以下の方

【0044】(1)ポリエステル中のジエチレン成分の含有量

NMR(13C-NMRスペクトル)によ

【0045】(2)ポリエステル中のジエチレン成分の含有量

蛍光X線測定によりポリエステル組成物中の元素の含有量とピーク強度の検査線から算出する。

【0046】(3)ポリエステルの融点
ポリエステルをオルソクロロフェノール中において測定した。なお、不溶ポリマを除いて測定した。

【0047】(4)ポリエステルの融点
ポリエステルの結晶化させ、示差走査熱分析(DSC-2型)により、nの昇温速度で測定した。

【0048】(5)ポリエステル中のア

(7)

特開平8

11

【0050】(7)熱可塑性エラストマーの分散径比
ポリマ断面を切断し厚さ0.1~1μm程度の超薄切片
を作成し、透過型電子顕微鏡を用いて倍率5000~2
0000程度で写真(長手方向25cm×厚み方向20
cmを10枚)を撮影し、ポリエステルA中に分散した
各熱可塑性エラストマー(i)の長手方向径(x_i)、
厚み方向径(y_i)及び楕円相当面積(S_i)を測定す
る。その後、各方向について下記式を用いて長手方向平
均分散径(x_{av})、厚み方向平均分散径(y_{av})を求め
分散径比(=x_{av}/y_{av})を得た。

【0051】

【数3】

$$x_{av} = \frac{\sum x_i \cdot S_i}{\sum S_i}$$

【数4】

$$y_{av} = \frac{\sum y_i \cdot S_i}{\sum S_i}$$

(8)耐衝撃性

Snメッキしたブリキ金属板をポリマで被覆した後、し
ごき成形機(成形比(最大厚み/最小厚み)=3.0)
で成形し、底成形等を行いDraw Ironing缶
を得た。

【0052】(炭酸飲料での耐衝撃性)製缶後、220
℃、10分の熱処理を行い、炭酸水を充填し0℃、48
時間炭酸バブリングした。そして、缶底外面からポンチ
で各5箇所衝撃を与えた後内容物を除いて缶側内面をろ
うでマスキングし、カップ内に1%の食塩水を入れて、
食塩水中の缶底と金属缶に6Vの高圧をかけて電流値を
読み取り、10缶測定後の最大値を求めた。

【0053】A級:0.1mA未満

B級:0.1mA以上0.2mA未満

C級:0.2mA以上0.5mA未満

D級:0.5mA以上

【0054】(レトルト飲料での耐衝撃性)製缶後、2
20℃10分の条件で空焼きを行い、空焼き後、20℃
×30分のレトルト処理をし、市販のウーロン茶を充填

12

ポリマ層が香料水溶液(d-リモネン3
液)に接するようにして(接触面積:3
温7日間放置した後、80℃で30分間
熱し追い出される成分を、ガスクロマト
リフィルム1gあたりのd-リモネンの
味特性を評価した。

【0057】また、成形した金属缶に香
リモネン20ppm水溶液)を入れ、密
し、その後開封して官能検査によって、
下の基準で評価した。

【0058】A級:臭気に変化が見られ
B級:臭気にほとんど変化が見られない
C級:臭気に変化が見られる

【0059】

【実施例】

実施例1

ポリエステルAとしてイソフタル酸17.
台ポリエチレンテレフタレート(ゲルマ
0ppm、[η]=0.84、ジエチレ
0.70重量%、融点215℃、カルボ
15当量/トン)とSEBS(スチレン
チレン-スチレンブロックコポリマー、
/10分、S/EB比 30/70)を:
10、ポリエステルBとしてイソフタル
台ポリエチレンテレフタレート(ゲルマ
0ppm、[η]=0.90、ジエチレ
0.89重量%、融点240℃、カルボ
14当量/トン、平均粒子径4μmの酸
2重量%)を二軸ペント式の別々の押出
度は融点+25℃((1)層側はポリエ
て融点+25℃)に設定)に供給し溶融
フィードブロックにて2層((1)層/
1、設定温度270℃)に積層して通常
後、(1)層が接着面になるように厚さ
板(Sn付着量が缶外面側2.8g/m²
00mg/m²にクロメート処理を行っ
に押出ラミネートを行い(その際のニッ
80kg/cm、ラミネート速度50m、
水槽にて急冷した。かくして得られた2)
マは、ポリエステル成分を溶剤に溶かし

30

40

(8)

特開平 8

13

す。

【0061】実施例2は、ポリエステルAとエチレン-プロピレンラバー (MI=3.5g/10分、E/P=75/25) の量を重量比で92:8とし、ポリエステルBをポリエチレンテレフタレート (ゲルマニウム元素量40ppm、 $[\eta]=0.90$ 、ジエチレングリコール0.89重量%、融点250℃、カルボキシル末端基:16当量/トン) とし、ラミネート速度を80m/分とした以外は実施例1と同様にしてポリマ被覆金属積層体を得た。表1に示すとおり良好な特性が得られた。

【0062】実施例3では、ポリエステルAをイソフタル酸12モル%共重合ポリエチレンテレフタレート (ゲルマニウム元素量42ppm、 $[\eta]=0.85$ 、ジエチレングリコール0.70重量%、融点227℃、カルボキシル末端基:14当量/トン)、熱可塑性エラストマーをエチレン-プロピレンラバー (MI=3.5g/10分、E/P=75/25) とし、重量比で97:3、積層比、ポリエステルBの粒子処方を変更し、実施例1と同様にしてポリマ被覆金属積層体を得た。表1に示すとおり、やや耐衝撃性が低下した。

【0063】実施例4ではポリエステルAをイソフタル酸10モル%共重合ポリエチレンテレフタレート (ゲルマニウム元素量50ppm、 $[\eta]=0.72$ 、ジエチレングリコール0.80重量%、融点235℃、カルボキシル末端基:20当量/トン)、熱可塑性エラストマーをポリブタジエン (MI=1.0g/10分) とし、重量比で90:10、ポリエステルBの粒子処方を変更し、実施例1と同様にしてポリマ被覆金属積層体を得た。表2に示すとおり極限粘度が小さくやや炭酸デントが低下したが良好な特性を得た。

【0064】実施例5では、ポリエステルAの極限粘度を0.70、ジエチレングリコール量を2.0重量%、カルボキシル末端基量を40当量/トンとした以外は実施例1と同様にしてポリマ被覆金属積層体を得た。表2に示すとおり極限粘度が低く、カルボキシル末端基が多くかつ分散径比が小さいので耐衝撃性が低下した。

【0065】実施例6では、ポリエステルAをイソフタル酸14モル%共重合ポリエチレンテレフタレート (アンチモン元素量200ppm、 $[\eta]=0.86$ 、ジエチレングリコール0.50重量%、融点223℃、カル

14

表3に示すとおり良好な特性を得た。

【0067】実施例8では、積層比を1層:(II)層とした以外は実施例1とマ被覆金属積層体を得た。表3に示すとおり積層比が大きいため耐衝撃性がやや低下性であった。

【0068】実施例9では銅板の種類をし、(I)層にチバガイキ製「イルガノ0 (酸化防止剤)」を0.05重量%添加みを押出し25μmのポリマ厚みとしたと同様にしてポリマ被覆金属積層体を得、ように良好な特性が得られた。

【0069】実施例10では、下記のボのポリマ2の白色ポリマを厚さ0.2mmのそれぞれ片面に押出ラミし急冷した。

1. 2のDTR (Draw Thin 成形を行った。その後、缶の耐衝撃性、ところ表4に示すように良好な特性を得、缶外面の白色性も良好であった。

20 【0070】(ポリマ1)

ラミネート面 (27μm): イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート (ゲルマニウム元素量42ppm、 $[\eta]=0.75$ 、ジエチレングリコール0.80重量%、融点228℃、カルボキシル末端基:25当量/トン) とSEBS (スチレン-スチレンブロックコポリマー、1/10分、S/EB比 30/70) を10

30 【0071】非ラミネート面 (3μm)

5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート (ゲルマニウム元素量40ppm、 $[\eta]=0.7$ 、ジエチレングリコール0.89重量%、融点240℃、カルボキシル末端基:16当量/トン)

【0072】(ポリマ2)

ラミネート面 (5μm): イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート (ゲルマニウム元素量2ppm、 $[\eta]=0.75$ 、ジエチレングリコール0.80重量%、融点228℃、カルボキシル末端基:25当量/トン) とSEBS (スチレン-スチレンブロックコポリマー、1

(9)

特開平8

15

【0074】比較例1

イソフタル酸7モル%共重合ポリエチレンテレフタレート(エステル交換触媒:酢酸マグネシウム(マグネシウム元素量170ppm)、ジメチルフェニルフォスフォネート(リン元素量410ppm)、アンチモン元素量350ppm、 $[\eta]=0.62$ 、ジエチレングリコール2.0重量%、融点239℃、アセトアルデヒド量37ppm、カルボキシル末端基41当量/トン)を、押出温度を290℃として、単軸押出機でポリマ被覆金属積層体を得た。表4に結果を示す。

【0075】このポリマ被覆金属積層体は、熱可塑性エ*

16

*ラストマーを含有しておらず特性が悪化

【0076】比較例2

ポリエステルAをポリブチレンテレフタ出機を通常の単軸スクリーを備えた押出機(Ⅰ)層のみを押出した以外は実施例3リマ被覆金属積層体を得た。表4に結果わかるように、ブチレンテレフタレート、塑性エラストマーの分散径比が小さいため特性が大きく低下してしまった。

10 【0077】

【表1】

表1

			実施例1	実施例2	実施例3
ポ リ マ	I 層 ポ リ マ	ポリエステルA 【 η 】	PET/I ^{11,12}	PET/I ^{11,12}	PET/I ¹²
		DEG(重量%)	0.84	0.84	0.85
		融点(℃)	0.70	0.70	0.70
		熱可塑性エラストマー	215	215	227
		重量比 (A:エラストマー)	SEBS	EPR	EPR
物 性	II 層 ポ リ マ	ポリエステルB 【 η 】	90:10	92:8	97:3
		DEG(重量%)	PET/I ¹³	PET	PET/I ¹³
		融点(℃)	0.90	0.90	0.90
		粒子、径(μm)	0.89	0.89	0.89
		量(wt%)	240	250	240
被 覆 ポ リ マ ・ 特 性	厚み(I)/(II) (μm)		SiO ₂ 4.0	-	SiO ₂ 2.0
	【 η 】		0.2		0.3
	カルボキシル基量 (当量/トン)		27/3	27/3	25/5
	AA(ppm)		0.80	0.80	0.81
	オリゴマ(重量%)		21	20	21
	分散径比(-)		18	16	18
	耐衝撃性 (炭酸/レトルト)		0.60	0.53	0.47
	味特性 d-リモネン吸着量 ($\mu\text{g/g}$)		6.0	6.0	7.2
	臭気変化		A/A	B/A	B/B
			27	30	32
			A	A	A

AA : アセトアルデヒド

(10)

特開平 8

17

18

表2

		実施例 4	実施例 5	実施例 6
ポ リ マ マ	I ポリエステルA [η]	PET/I ¹⁰ 0.72	PET/I ^{17.5} 0.70	PBT/I ^{14*} 0.86
	DEG (重量%)	0.80	2.0	0.50
	融点 (°C)	235	215	223
	熱可塑性エラストマー 重量比	PBR 90:10	EPR 92:8	SIS 90:10
	(A:エラストマー)			
物 性	II ポリエステルB [η]	PET/I ⁶ 0.90	PET/I ⁶ 0.90	PBT/I ⁶ 0.90
	DEG (重量%)	0.89	0.89	0.89
	融点 (°C)	240	240	240
	粒子、径 (μm)	CaCO ₃ 2	SiO ₂ 4.0	SiO ₂ 4.0
	量 (wt%)	0.3	0.2	0.2
被 覆 ポ リ マ マ ・ 併 持 性	厚み (I)/(II) (μm)	27/3	27/8	27/3
	[η]	0.68	0.66	0.81
	カルボキシル基量 (当量/トン)	26	46	21
	AA (ppm)	19	19	17
	オリゴマ (重量%)	0.60	0.62	0.57
	分散径比 (—)	6.8	6.0	9.0
	耐衝撃性 (炭酸/レトルト)	B/B	B/B	A/A
	味特性			
	d-リモネン吸着量 (μg/g)	33	42	33
	臭気変化	A	A	A

* : PBTブレンド

AA : アセトアルデヒド

DEG : ジエチレングリコール

PET/I : イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート
(数値は共重合成分のモル%)

PBR : ポリブタジエンラバー

PBT : ポリブチレンテレフタレート

SEBS : スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンブロックコポリマー

SIS : スチレン-イソブレンコポリマー

【表3】

(11)

特開平8

19

20

表3

			実施例 7	実施例 8	実施例 9
ポリ リ マ	I	ポリエステルA [η]	PET/I ^{17.5}	PET/I ^{17.5}	PET/I ^{17.5}
	同	DEG (重量%)	0.84	0.84	0.84
	ポ	融点 (℃)	0.70	0.70	0.70
	リ	融点 (℃)	215	215	215
	マ	熱可塑性エラストマー 重量比 (A:エラストマー)	HYTREL4057 90:10	SEBS 90:10	SEBS 90:10
物 性 マ	II	ポリエステルB [η]	PET/I ⁵	PET/I ⁵	-
	同	DEG (重量%)	0.90	0.90	-
	ポ	融点 (℃)	0.89	0.89	-
	リ	融点 (℃)	240	240	-
	マ	粒子径 (μm) 量 (wt%)	SiO ₂ : 4.0 0.2	SiO ₂ : 4.0 0.2	-
被 覆 ポ リ マ ・ 併 用 特 性	厚み (I) / (II) (μm)		27/3	10/20	25
	[η]		0.83	0.80	0.80
	カルボキシル基量 (当量/トン)		19	21	21
	AA (ppm)		18	18	18
	オリゴマ (重量%)		0.58	0.59	0.60
	分散係数 (-)		11.0	6.0	6.0
	耐衝撃性 (炭酸/レトルト)		A/A	B/A	A/A
	味特性 d-リモネン吸着量 (μg/g)		31	25	33
	臭気変化		A	A	A

AA : アセトアルデヒド

DEG : ジエチレングリコール

HYTREL : ポリエステル系熱可塑性エラストマー

PET/I : イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート
(数値は共重合成分のモル%)

SEBS : スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンブロックコポリマー

【表4】

(12)

特開平 8

21

22

表 4

			実施例 10	比較例 1	比較例 2
ボ リ マ	I 層 ポ リ マ	ポリエステル A	PET/I ^{27.5}	PET/I ¹	PBT
		[η]	0.84	0.62	0.80
		DEG (重量%)	0.70	2.0	—
		融点 (°C)	215	239	222
		熱可塑性エラストマー 重量比 (A:エラストマー)	SEBS 90:10	—	EPR 97:3
物 性	II 層 ポ リ マ	ポリエステル B	PET/I ⁶	—	—
		[η]	0.90	—	—
		DEG (重量%)	0.89	—	—
		融点 (°C)	240	—	—
		粒子、径 (μm) 量 (wt%)	SIO ₂ : 4.0 0.2	—	—
被 覆 ボ リ マ ・ 缶 特 性	厚み (I) / (II) (μm)		27/3	30	25
	[η]		0.80	0.59	0.74
	カルボキシル基量 (当量/トン)		21	45	27
	AA (ppm)		18	22	—
	オリゴマ (重量%)		0.60	0.75	0.80
	分散径比 (—)		6.0	—	1.8
	耐衝撃性 (炭酸/レトルト)		A/A	D/D	B/B
	味特性				
	d-リモネン吸着量 (μg/g)		27	27	330
	臭気変化		A	B	C

AA : アセトアルデヒド

DEG : ジエチレングリコール

EPR : エチレン-プロピレンラバー

PET/I : イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート
(数値は共重合成分のモル%)

SEBS : スチレン-エチレン/ブチレン

【0078】

【発明の効果】 本発明のポリマ被覆金属罐層体は缶など
に成形した際、耐衝撃性、味特性に優れており、特に製**缶時の熱処理後も優れた低温耐衝撃性を
形加工によって製造される金属缶に好適
ができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.